

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁶

C08G 63/00

C08G 77/26 C07F 7/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193867.6

[43]公开日 1998年6月10日

[11] 公开号 CN 1184493A

[22]申请日 96.4.11

[30]优先权

[32]95.4.12 [33]US[31]08/420,746

[86]国际申请 PCT/US96/04990 96.4.11

[87]国际公布 WO96/32432 英 96.10.17

[85]进入国家阶段日期 97.11.12

[71]申请人 蒙娜工业公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 阿贝·伯杰

丹尼斯·L·福斯特

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓宏

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在其上具有羧基官能团的有机硅氧烷

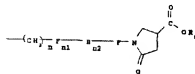
[57]摘要

一种具有右式(1)的聚硅氧烷组合物,

其中:

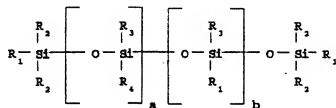
R₁ 是 R₂ 或者是右式(2)的包含吡咯烷酮的基团;

其中: R₂ 是氢、低级烷基或碱金属; F 是包含 1—12 个碳原子的线性或支链亚烷基; n 是 0 或 2; n¹ 是 0 或 1; n² 是 0 或 1; B 是 -NR₃、硫或氧, 其中 R₃ 是氢或低级烷基, 其条件是, 当 n 是 0 且 n² 是 1 时, n¹ 是 1, 当 n 是 2 且 n² 是 1 时, n¹ 是 0 或 1, 而当 n 是 2 且 n² 是 0 时, n¹ 是 0; R₂ 选自烷基、芳基和烯基; R₃ 和 R₄ 选自烷基、芳基、封端或未封端的聚氧化烯、烷芳基、芳亚烷基和醚烯基; a 是 0 50000 的整数; 而 b 是 0—100 的整数。



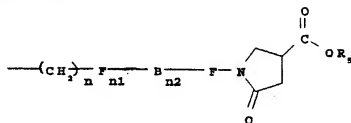
权 利 要 求 书

1、一种具有下式的聚硅氧烷组合物:



其中:

R_1 , 可相同或不同, 选自: R_2 、 H 、包含伯胺的基团、以及下式的包含吡咯烷酮的基团:



其中: 至少一个 R_1 是所示之包含羧基官能团或其酯衍生物的吡咯烷酮; R_2 如下定义; R_5 是氢、低级烷基 (C_{1-6}) 或碱金属; F , 可相同或不同, 是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基; n 是 0 或 2; n^1 是 0 或 1; n^2 是 0 或 1; B 是 $-\text{NR}_6$ 、硫或氧, 其中 R_6 是氢或低级烷基 (C_{1-6}), 其条件是, 当 n 是 0 且 n^2 是 1 时, n^1 是 1, 当 n 是 2 且 n^2 是 1 时, n^1 是 0 或 1, 而当 n 是 2 且 n^2 是 0 时, n^1 是 0; R_2 可相同或不同, 选自: 烷基、芳基和烯基;

R_3 和 R_4 可相同或不同, 选自烷基、芳基、封端或未封端的聚氧化烯、
烷芳基、芳亚烷基和链烯基;

a 是 0 - 50000 的整数; 而且

b 是 0 - 100 的整数。

2、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, R_5 是氢或低级烷基。

3、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, R_1 是 R_2 或是包含羧基官能团或其酯衍生物的吡咯烷酮。

4、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, 至少一个端基连接的 R_1 基团是包含羧基官能团或其酯衍生物的吡咯烷酮。

5、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, R_3 和 R_4 为甲基, 而且 a 至少为 1。

6、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, 两个端基 R_1 基团都是 R_2 , 而且 a 和 b 分别至少为 1。

7、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, R_2 、 R_3 和 R_4 是甲基。

8、如权利要求 1 的聚硅氧烷组合物, 其中, B 是 $-NR_n$, n^1 是 1, n^2 是 1, 且 n 是 0。

9、一种制备包含至少一个具有羧基官能团和/或其酯衍生物之吡咯烷酮的聚硅氧烷组合物的方法, 该方法包括: 具有至少一个伯胺官能团

的有机硅氧烷组合物与衣康酸或其酯在提高的温度下反应足够长的时间，以使所有的衣康酸或其酯与硅氧烷组合物上的伯胺官能团基本上反应完全，形成具有至少一个包含羧基官能团之吡咯烷酮的有机硅氧烷组合物。

10、如权利要求 9 的制备聚硅氧烷组合物的方法，其中，所述之具有至少一个伯胺官能团的有机硅氧烷基本上与所述的衣康酸或其酯衍生物相容，并形成均匀的反应混合物。

11、如权利要求 9 的制备聚硅氧烷组合物的方法，其中，所述之具有至少一个伯胺官能团的有机硅氧烷与所述的衣康酸或其酯衍生物的反应是在约 90 - 130 °C 的温度下进行的。

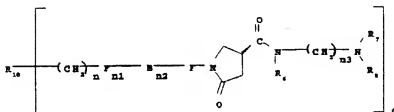
12、如权利要求 9 的制备聚硅氧烷组合物的方法，其中，在所述的反应中每伯胺官能团使用大约化学计量量的衣康酸或其酯衍生物。

13、如权利要求 9 的制备聚硅氧烷组合物的方法，其中，所述的有机硅氧烷组合物具有一个或更多个端部或侧链伯胺官能团。

14、一种制备包含至少一个具有官能团之吡咯烷酮酯衍生物的聚硅氧烷组合物的方法，该方法包括：使在硅氧烷链上具有一个或更多个直接键合在端基硅原子上的氢原子或者是直接侧链键合在硅原子上的氢原子的硅氧烷流体或组合物与包含 N - 链烯基羰烷氧基的吡咯烷酮核心部分，在贵金属催化剂存在时，在提高的温度下反应足够长的时间，以使直接键合在所述硅氧烷流体之硅原子上的氢原子与吡咯烷酮基反

应。

15、具有下式之经硅氧烷修饰的酰胺基胺组合物:



其中:

R_{10} 是硅氧烷主链, 如上所示在其上连接至少一个包含羧基官能团之酰胺基胺衍生物的吡咯烷酮;

R_6 是氢或分别含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基或链烯基, 或含有最多至 6 个碳原子的环烷基, 在氧化烯单元中最多含有 10 个碳原子的聚氧化烯;

R_7 和 R_8 可以相同或不同, 选自: 在各烷基中含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基、羧基烷基; 含有最多至 10 个碳原子的聚氧化烯; 另外, R_7 和 R_8 与它们所连接的氮可为一个 N - 杂环;

F, 可相同或不同, 是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基;

n 是 0 或 2;

n^1 是 0 或 1;

n^2 是 0 或 1;

n^3 至少为 1;

B 是 - NR_5 、硫或氧, 其中 R_5 是氢或低级烷基 (C_{1-6}), 其条件是, 当 n 是 0 且 n^2 是 1 时, n^1 是 1, 当 n 是 2 且 n^2 是 1 时, n^1 是 0 或 1, 而

当 n 是 2 且 n^2 是 0 时, n^1 是 0; 而且 d 至少为 1.

说明书

在其上具有羧基官能团的有机硅氧烷

发明领域

本发明涉及新型的有机硅氧烷组合物，更具体而言是涉及其上具有羧基官能团的硅氧烷组合物。

发明背景

虽然羧基官能的有机硅氧烷是已知的，但是它们的制备通常很难而且昂贵，所以它们的商业应用也受到了限制。目前还没有直接制备包含羧酸官能团之聚硅氧烷的便利方法，而通常是采用间接途径，包括对不饱和和酯进行氢化硅烷化，然后水解，或者是水解包含氰基的硅氧烷流体。而包含一个或更多个如氨基之类的官能团的聚硅氧烷是众所周知的而且易于得到，并已用于各种商业应用中。因此，非常希望研制出一种易于实现而且更为直接的制备包含一个或更多个羧基官能团的聚硅氧烷的方法，如果此方法使用易于得到的物质如氨基官能化的聚硅氧烷，那么这不仅对于制备羧基官能化的聚硅氧烷特别有利，而且对各种有机硅氧烷衍生物也是特别有利的，包括易溶于各种有机溶剂，优选溶于水中的包含硅氧烷的组合物，如包含硅氧烷的磷脂组合物等。

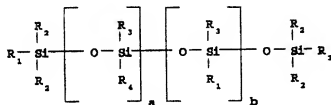
虽然如上所述已有人提出包含羧酸官能团的聚硅氧烷及其制备方法，但是还没有任何文献公开本发明的新型羧基官能化的硅氧烷组合物及其制备方法。

发明简述

因此，本发明的目的是提供在其上具有至少一个羧基官能团的新型有机硅氧烷组合物。

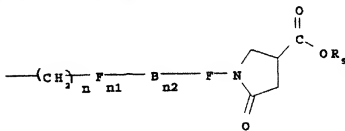
本发明的另一个目的是提供直接且容易地制备在其上具有至少一个羧基官能团的有机硅氧烷组合物的方法。

根据本发明，现发现包含一个或更多个羧基和/或其酯类衍生物的新型聚硅氧烷，该聚硅氧烷可用下式表示：



其中：

R_1 ，可相同或不同，可选自： R_2 、H、包含伯胺的基团、以及下式的包含羧基官能团的吡咯烷酮：



其中：至少一个 R_1 是包含羧基或酯官能团或其盐衍生物的所示吡咯烷酮；F，可相同或不同，是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基； R_2 如下定义； R_5 是氢、低级烷基 (C_{1-6}) 或碱金属；n 是 0 或 2；

n^1 是 0 或 1; n^2 是 0 或 1; 而 B 是 $-NR_9$ 、硫 (S) 或氧 (O), 其中 R_9 是氢或低级烷基 (C_{1-6}), 其条件是, 当 n 是 0 且 n^2 是 1 时, n^1 是 1, 当 n 是 2 且 n^2 是 1 时, n^1 是 0 或 1, 而当 n 是 2 且 n^2 是 0 时, n^1 是 0;

R_2 可相同或不同, 可选自: 烷基、芳基和烯基 (乙烯基);

R_3 和 R_4 可相同或不同, 选自烷基、芳基、封端或未封端的聚氧化烯、烷芳基、芳亚烷基 (aralkylene) 和链烯基 (乙烯基);

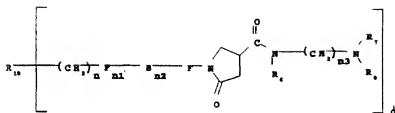
a 是 0 - 50000 的整数; 而且

b 是 0 - 100 的整数。

在本发明的另一方面, 提供制备包含一个或更多个羧酸吡咯烷酮基和/或其酯衍生物的聚硅氧烷的方法, 该方法包括使具有至少一个伯胺官能团的有机硅氧烷流体或组合物与衣康酸或其酯在提高的温度 (优选为约 90 - 150 °C) 下反应足够长的时间, 优选为使衣康酸或其酯与在硅氧烷流体或组合物上的伯胺官能团基本上完全反应 (通常为约 1 - 5 小时), 形成具有至少一个包含吡咯烷酮之羧基官能团的有机硅氧烷组合物。

在本发明的另一方面, 提供另一种制备包含一个或更多个羧酸吡咯烷酮基之酯衍生物的聚硅氧烷的方法, 该方法包括使在硅氧烷链上具有一个或更多个氢基 (端部或侧部) 的有机硅氧烷流体或组合物与包含 N - 链烯基碳烷氧基的吡咯烷酮核心部分, 在贵金属催化剂, 优选溶解性铂催化剂的存在时, 在提高的温度 (优选在约 65 - 130 °C 之间) 下反应足够长的时间, 优选为使在硅氧烷流体或组合物上的氢基与吡咯烷酮反应完全。

在本发明的再一方面中, 提供一种如下式所示的经硅氧烷修饰的新型酰胺基胺组合物:



其中:

R_{10} 是所述的硅氧烷主链, 如上所示在其上连接至少一个包含羧基官能团之酰胺基衍生物的吡咯烷酮;

R_6 是氢或分别含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基或链烯基, 或含有最多至 6 个碳原子的环烷基, 或在氧化烯单元中最多含有 10 个碳原子的聚氧化烯;

R_7 和 R_8 可以相同或不同, 选自: 在各烷基中含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基、羧基烷基; 含有最多至 10 个碳原子的聚氧化烯; 另外, R_7 和 R_8 与它们所连接的氮可为一个 N - 杂环;

n 是 0 或 2;

n^1 是 0 或 1;

n^2 是 0 或 1;

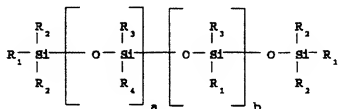
n^3 是 2 - 12 的整数;

B 是 - NR_9 、硫或氧, 其中 R_9 是氢或低级烷基 (C_{1-6}), 其条件是, 当 n 是 0 且 n^1 是 1 时, n^1 是 1, 当 n 是 2 且 n^2 是 1 时, n^1 是 0 或 1, 而当 n 是 2 且 n^2 是 0 时, n^1 是 0;

F, 可相同或不同, 是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基; 而且 d 至少为 1。

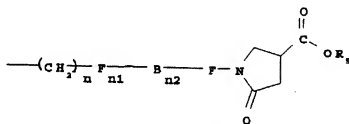
优选实施方案的详细描述

根据本发明，在此提供包含一类可用以下通式表示的羧基官能化的聚硅氧烷之新型聚硅氧烷组合物：



其中：

R_1 ，可相同或不同，可选自： R_2 、H、包含伯胺的基团、以及下式的包含羧基官能团的吡咯烷酮：



其中：至少一个 R_1 是包含羧基或酯官能团或其盐衍生物的所示吡咯烷酮；F，可相同或不同，是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基； R_2 如下定义； R_3 是氢，烷基，优选为低级烷基（ C_{1-6} ），或碱金属；n 是 0 或 2； n^1 是 0 或 1； n^2 是 0 或 1；B 是 $-\text{NR}_6$ 、硫（S）或氧（O），其中 R_6 是氢或低级烷基（ C_{1-6} ），其条件是，当 n 是 0 且 n^2 是 1 时， n^1 是 1，当 n 是 2 且 n^2 是 1 时， n^1 是 0 或 1，而当 n 是 2 且 n^2 是 0 时， n^1 是 0；

R_2 可相同或不同，可选自：烷基、芳基和烯基（乙烯基）；

R_3 和 R_4 可相同或不同，选自烷基、芳基、封端或未封端的聚氧化烯、烷芳基、芳亚烷基和链烯基（乙烯基）；

a 是 0 - 50000 的整数；而且

b 是 0 - 100 的整数。

由以上通式可以看出，本发明的聚硅氧烷组合物具有一个或更多个包含官能羧基或酯基或其盐衍生物的吡咯烷酮，该吡咯烷酮通过碳氢键而端部、侧部或两端部和侧部连接在硅氧烷（聚硅氧烷）链上，所述的碳氢键还可包含杂原子。

根据本发明的组合物可用于例如降低石油流过管线时的摩擦，还可作为个人护理用品、纤维处理剂等的前体物质，其具有以下优点：改善触感、大大降低表面张力、具有防粘性能。

令人惊奇且出乎意料的是，本发明的羧基官能化的新型聚硅氧烷可容易并直接地通过以下方法制得：具有一个或更多个伯胺官能团的相应硅氧烷组合物或流体与每伯胺官能团最多约一当量的，优选约化学计量的衣康酸或其酯在提高的温度下反应足够长的时间，以使所有的衣康酸或其酯与伯胺官能团基本上反应完全。通常情况下，每伯胺官能团约 0.5，优选约 0.9 - 1.1 当量的衣康酸或其酯与硅氧烷流体反应，其中，基本上所有的衣康酸与优选所有的伯胺官能团反应，形成具有至少一个包含官能羧基和/或其酯之吡咯烷酮的聚硅氧烷组合物。

上述反应可在没有溶剂或在惰性溶剂如醇、烃溶剂、氯化烃等存在时，如所希望通常于提高的温度，优选约 90 - 130 °C 下进行。该反应容易进行，一般在约 1 - 5 小时衣康酸或其酯与相应的伯胺官能团完全反应，可用常规之胺和酸值以及监视水和/或醇形成的分析技术来确定反应的完成。

可用于本发明中的伯胺官能化硅氧烷具有一个或更多个端部、侧部或两端部和侧部连接的伯胺官能团，这样的硅氧烷是已知的，并可市售得到，例如从 Dow Corning，Th. Goldschmidt AG 和 Shin-Etsu，可用于制备本发明之聚硅氧烷的硅氧烷流体或组合物的当量并不是关键的，合适的组合物当量可为 5000 - 10000 或更高，通常优选当量为约 500 - 5000 的硅氧烷流体。

如上所述，本发明的聚硅氧烷组合物可容易地通过伯胺官能化的硅氧烷流体与衣康酸或其酯的反应来制备。衣康酸（亚甲基丁二酸）为下式的化合物：

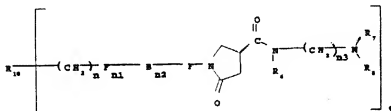


其中， R_3 可相同或不同，是氢或低级烷基（1 - 6 个碳原子）。

衣康酸化合物可从 Pfizer Chemicals Division 得到，而其酯衍生物可从 Morflex Inc. (Greensboro, N.C.) 得到。这些化合物是通过已知的发酵技术来制造的，而化学合成方法也是已知的。

本发明之新型羧基官能化聚硅氧烷或其酯衍生物还可容易地通过氢化硅烷化反应来制备，其中，将在硅氧烷链（端部、侧部或两端部和侧部）上具有一个或更多个氢取代基的硅氧烷流体或组合物添加至包含 N - 链烯基羧基的吡咯烷酮核心中，在贵金属（VIII 组金属）催化剂，优选溶解性铂存在时，在提高的温度（65 - 130 °C）下反应足够长的时间，使基本上所有的包含 N - 链烯基羧基的吡咯烷酮与氢基反应。包含 N - 链烯基羧基的吡咯烷酮反应物可以具有 N - 烯丙基或具有 3 或更多碳原子的烯基，该烯基也可包含至少一个杂原子。反应可在没有溶剂或在惰性溶剂如甲苯、苯、氯苯、己烷等存在下进行。通常情况下，每官能氢基约 0.5 至最多 1 当量，优选约 0.9 - 1.1 当量的 N - 链烯基吡咯烷酮基团与硅氧烷流体反应，其中，基本上所有的包含

N-链烯基羧烷氧基的吡咯烷酮与优选所有的官能氢基反应。合适的铂催化剂包括溶解的铂或在惰性载体如铝箔、炭等上的金属铂。一般每摩尔氢基使用 $10^{-3} - 10^{-6}$ 摩尔的铂。在本发明的另一方面，提供包含硅氧烷的新型酰胺基胺，其适用作表面活性剂和各种的其他应用，以及作为中间反应物，它们优选为本发明之如上所述的新型聚硅氧烷组合物的衍生物。本发明的新型酰胺基胺组合物可用以下通式表示：



其中：

R_{10} 是所述的硅氧烷主链，如上所示在其上连接至少一个包含羧基官能团或其酰胺基胺衍生物的吡咯烷酮；

R_6 是氢或分别含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基或链烯基，或含有最多至 6 个碳原子的环烷基，在氧化烯单元中最多含有 10 个碳原子，优选 2 - 5 个碳原子的聚氧化烯，而且至少一个 R_6 是氢；

R_7 和 R_8 可以相同或不同，选自：在各烷基中含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基、羧基烷基，和含有最多至 10 个碳原子的聚氧化烯；另外， R_7 和 R_8 与它们所连接的氮可为一个 N-杂环；

F，可相同或不同，是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基；

B 是 - NR_9 、硫或氧，其中 R_9 是氢或低级烷基 (C_{1-6})，其条件是，当 n 是 0 且 n^1 是 1 时， n^1 是 1，当 n 是 2 且 n^1 是 1 时， n^1 是 0 或 1，而当 n 是 2 且 n^1 是 0 时， n^1 是 0；

n 是 0 或 2;

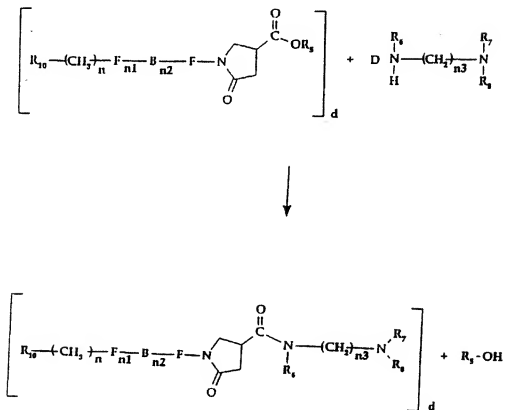
n^1 是 0 或 1;

n^2 是 0 或 1;

n^3 是 2 - 12 的整数; 而且

d 为 1 或更大的整数, 一般为 1 - 50, 优选为 2 - 10。

本发明之包含硅氧烷的新型酰胺基组合物可如下制备:



其中:

R_{10} 是所述的硅氧烷主链, 如上所示在其上连接至少一个包含羧基官能团或其酰胺基胺衍生物的吡咯烷酮;

R_5 是氢、低级烷基 (C_{1-6}) 或碱金属;

R_6 是氢或分别含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基或链烯基, 或含有最多至 6 个碳原子的环烷基, 在氧化烯单元中最多含有 10 个碳原子, 优选 2 - 5 个碳原子的聚氧化烯, 而且至少一个 R_6 是氢;

R_7 和 R_8 可以相同或不同, 选自: 在各烷基中含有最多至 6 个碳原子的烷基、羟烷基、羧基烷基, 和含有最多至 10 个碳原子的聚氧化烯; 另外, R_7 和 R_8 与它们所连接的氮可作为一个 N - 杂环;

F, 可相同或不同, 是包含 1 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基;

B 是 $-NR_n$ 、硫或氧, 其中 R_n 是氢或低级烷基, 其条件是, 当 n 是 0 且 n^1 是 1 时, n^1 是 1, 当 n 是 2 且 n^1 是 1 时, n^1 是 0 或 1, 而当 n 是 2 且 n^1 是 0 时, n^1 是 0;

n 是 0 或 2;

n^1 是 0 或 1;

n^2 是 0 或 1;

n^4 是 2 - 12 的整数; 而且

d 和 D 为 1 或更大的整数, 一般为 1 - 50, 优选为 2 - 10。胺反应物与硅上的羧基反应物的反应物比优选为 1: 1, 但可在 1: 0.8 - 1: 1.2 之间变化。

本发明之包含硅氧烷的酰胺基胺可容易地由本发明之上述具有一个或更多个包含羧基官能团的吡咯烷酮的新型聚硅氧烷通过上述偶联反应来制备。

上述之用于制备包含硅氧烷之酰胺基胺组合物的偶联反应可在没有溶剂或在惰性溶剂如二甲苯、甲苯、氯苯等存在下进行。虽然包含硅氧烷之酰胺基胺组合物的当量不是关键的, 的该组合物的当量优选为约 500 - 1500。

以下将通过具体实施例来说明本发明之具体组合物的制备，这些实施例仅用作说明之目的，而非用于限制其范围。

实施例 1

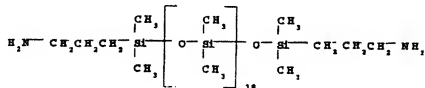
在本实施例中使用由 Goldschmidt Company 得到的产品编号为 Tegomer A-Si2120 的 α , ω -二氨基官能化聚硅氧烷流体。该流体的胺含量为 3.5 %，这相当于分子量

91.4g 的上述聚硅氧烷流体 (0.1mol) 与 26g (0.2mol) 衣康酸在反应器中混合。在混合反应物后，形成非均匀的混合物。在反应器上施加外加能量，使反应混合物的温度达到约 110 °C，此时反应混合物变得完全均匀，而温度升至 140 °C。

在加热 4 小时后，收集总共 7.5ml 的挥发物。反应混合物的酸值为 81.6 (理论为 95.5)，而碱数为零，这表明在产物中不存在羧基。

实施例 2

在本实施例中使用由 Shin-Etsu 得到的产品编号为 X - 22161A 的 α , ω -二伯胺基烷基二甲基聚硅氧烷，其平均分子量为约 1579.5，通式如下：



在反应器中形成 994.5g 上述聚硅氧烷流体 (0.6296mol) 和 163.7g (1.25mol) 衣康酸的混合物，然后缓慢加热至约 90 °C，在此温度时放

热使反应器的温度升至 130 °C，并开始形成水。

加热反应混合物并保持温度 140 - 150 °C 3 小时，在此期间收集 20ml 的水和其他的挥发物。形成透明的黄色粘稠液体，其碱数为 0。

然后将混合物冷却至 90 °C，并混入 192.6g（过量的）二甲氨基丙胺。反应器的温度升至 170 °C - 185 °C，再保持在此温度 4 小时，在此期间收集总共 92ml 的挥发物。

反应混合物冷却至 50 °C，然后经受 30mm 的真空。在将真空缓慢抽至 3mm 的同时，将反应器的温度由 75 °C 升至 150 °C。从反应器中收集产品残留物，收率为 92 %，碱数为 67（理论碱数为 57）。

200.88g 的上述反应产物（0.12mol）与 75.4g 的 40 % 活性磷酸酯卤化物反应物以及丙二醇与水的 2 : 1 混合物混合，得到具有 30 % 固体的溶液。所用的磷酸酯卤化物反应物是通过 3 摩尔的表氯醇和 1 摩尔的磷酸二氢钠反应制备的。

将反应混合物加热至 75 - 85 °C 4 小时，得到均匀的、透明的液体溶液，其 NaCl 含量为 1.8 %（理论 NaCl 为 1.86 %）。

在与水混合时形成的产物产生大量的稳定泡沫，而在本实施例中用作起始物的氨基官能化聚硅氧烷流体在水混合时不形成泡沫。

实施例 3

在本实施例中使用如在实施例 2 中使用的另一个二氨基聚硅氧烷流体样品。该样品的平均分子量为 1729，在相当于 1.85% 的胺。

向在反应器中的 43.2g（0.025mol）上述硅氧烷流体中混合添加 6.5g（0.05mol）衣康酸。将混合物加热至 90 °C，此时放热使温度升至 130 °C，得到液化的粘稠黄色物质。反应混合物加热并保持在 135 - 140 °C 3 小时，同时收集到一些挥发物，碱数为 0。

在反应混合物中再添加 7.7g (0.075mol , 50 % 过量) 二甲胺基丙胺 (DMAPA) , 温度升至 165 °C , 再将其保持 4 小时。反应混合物经受真空汽提, 以在 125 °C 的反应器温度和 10mm 真空下除去过量的 DMAPA 。反应产物残留物的碱数为 54 (理论为 52.9) 。

在反应器中制备 21.2g (0.01mol) 上述反应产物、 6.25g (0.0061mol) 的如在实施例 2 中制得的 40 % 活性磷酸酯卤化物反应物、 16g 异丙醇和 16g 水的混合物, 其固形物含量为 40 % 。混合的反应物加热至 95 °C 4 - 5 小时, 此时得到透明的黄色溶液, 其 NaCl 含量为 2.4 % (理论为 1.9 %) 。

在将所形成的产物加至水中时产生大量的稳定泡沫。

实施例 4

在本实施例中使用由 Shin-Etsu 购得的产品编号为 KE - 864 的侧链 (侧基) 氨基官能化的硅氧烷流体, 其平均分子量约为 3720 。

在反应器中形成 377g (0.1013mol) 硅氧烷流体和 13.2g (0.1013mol) 衣康酸的混合物, 然后加热至 160 °C 约 2 小时。

形成透明的熔体, 其酸值为 11.6 (理论为 14.6) 。

实施例 5

在本实施例中使用由 Shin-Etsu 购得的产品编号为 KF - 865 的侧基 (侧链) 氨基官能化的硅氧烷流体, 其平均分子量约为 4400 。

将 88 g (0.02 mol) 硅氧烷流体和 2.6 g (0.02 mol) 衣康酸混合, 然后加热至 130 - 140 °C , 此时得到透明的熔体, 再继续加热 2 小时。

在加热 2 小时后, 反应混合物冷却至 70 °C , 混入 4.08g (过量) 二甲胺基丙胺 (DMAPA) 。反应混合物加热至 165 °C 4 小时, 然后冷却

至 70 °C，并在 30 - 10mm 下真空汽提 3 小时，同时缓慢升温至 110 °C。

反应产物残留物是透明的液体，其碱数为 12.3（理论为 12.2），酸值为 0。i.r.分析证实存在酰胺键。

实施例 6

在本实施例中使用由 Shin-Etsu 购得的产品编号为 KF - 865 的侧基（侧链）氨基官能化的硅氧烷流体。该硅氧烷流体的胺值为 0.2219%，这相应于 5675 的胺当量。

将 665.9 g（0.1173 当量）硅氧烷流体和 15.25 g 衣康酸（0.1173 mol）与 150ml 二甲苯在反应器中混合，然后在回流下加热至 130 - 140 °C。在回流下加热 4 - 5 小时后，除去 2.3 ml 的水（理论为 2.1）。

17.9g 二甲基丙胺（DMAPA）与反应混合物混合，然后在回流下加热至 160 - 170 °C 约 4 小时，在此期间除去另外的 2.1g 水。将反应混合物冷却至约 70 °C，并在 30 - 40mm 下真空汽提，以除去低沸点挥发物。然后使反应混合物的真空度变为 5 - 10mm，并将反应器在 140 °C 下加热 3 小时。反应产物为透明的液体，其碱数为 9（理论为 9.55），这相当于胺当量为 6233。

实施例 7

本实施例将说明制备具有至少一个包含羧基官能团之吡咯烷酮的聚硅氧烷组合物的一种方法。

将 122.4g 八甲基环四硅氧烷、13.4g 四羟甲基硅氧烷、0.7g 活性炭和 0.07g 浓硫酸的混合物放入反应器中，然后在搅拌下加热至 65 °C 24 小时。过滤混合物，滤液在 70 °C 下减压 48 小时。得到无色的液体，其数均分子量为约 1580，其端基为氢化硅，是通过 NMR 确定的。

在周温下将 15.8g (0.1mol) 衣康酸二甲酯的 30ml 甲醇溶液加至包含 5.7g (0.1mol) 烯丙胺之 10ml 甲醇溶液的反应器中。在完成添加衣康酸二甲酯后, 产生中等的放热, 使反应混合物的温度升至 55 °C。然后将反应混合物在回流下保持 3 小时。反应混合物汽提除去溶剂, 通过在 115 °C 下的蒸馏分离出产物 (N - 烯丙基 - 4 - 羧甲氧基吡咯烷酮)。得到无色液体, 收率为 85 %。

将如上制得的 158g 氢化硅端基的聚硅氧烷物质放入反应器中, 然后加入 1ml 的 0.1N 氯铂酸之四氢呋喃 (THF) 溶液。反应混合物加热至 90 - 95 °C, 撤掉热源, 将如上制得的 36.6g (0.2 当量) 衣康酸酯/烯丙胺反应产物加入至反应器中。在简短的加入过程后, 混合物的温度开始缓慢上升, 通过添加速率将反应温度控制在 110 - 115 °C 之间。在添加吡咯烷酮反应产物完成后, 反应混合物在 120 °C 加热 3 小时。

反应产物的分析表明完全不存在硅 - 氢吸收, 而且也不存在烯丙基不饱和。NMR 分析证实所得到的反应产物是包含 α , ω 封端的羧甲氧基吡咯烷酮的硅氧烷流体。

虽然描述了一些优选的实施方案, 但根据上述教导还可进行许多的修饰和改进。因此可以理解的是, 在所附之权利要求书的范围内, 除具体的描述和说明外, 也可实施本发明。